UEBER

DERIVATE DES PHENANTHREN'S.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG I. B.

VON

G. NEUHOFF

AUS LOETTRINGHAUSEN (WESTF.)

FREIBURG i. B.

UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI VON CHR. LEHMANN.

1885.

Seinen Geschwistern

in Liebe

gewidmet

vom

Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550827_0108

Vor acht Jahren fanden Fridel und Crafts [1]) eine höchst interessante Reaction auf, welche ein vorzügliches Hülfsmittel zur Synthese von Kohlenstoffverbindungen gewährt und in letzter Zeit auch in der That als Darstellungsmethode vielfach zur Anwendung kommt: Sie machten nämlich die Beobachtung, als sie fein verteiltes Aluminium auf chlorhaltige, organische Substanzen bei Gegenwart von Kohlenwasserstoffen zur Einwirkung brachten, dass unter Ausscheidung von Halogenwasserstoff eine Reaktion, allerdings erst in der Wärme, vor sich geht.

Setzten sie nun noch Jod hinzu, so war die Einwirkung nicht so stürmisch und verlief viel glatter und gleichmässiger. Dieser Umstand führte sie auf die Idee, an Stelle von fein verteiltem, metallischem Aluminium das Chlorid desselben anzuwenden. Die folgenden Versuche, die sie nun in dieser Weise ausführten, zeigten in der That, dass die Einwirkung sehr leicht vor sich geht unter gleichzeitiger Abgabe von Salzsäuregas.

Auf Grund dieser Thatsachen hin glaubten diese beiden Forscher schliessen zu dürfen, dass alle organischen Chloride, welche das Chlor in fetter Bindung enthalten, auf Kohlenwasserstoffe bei Gegenwart von Aluminiumchlorid analoge Reaktionen eingehen müssten.

Um ihre Annahme zu bestätigen, führten sie verschiedene Synthesen aus. Zuerst liessen sie Amylchlorid auf Benzol einwirken, das Resultat war Amylbenzol:

$$C_6H_6 + C_5H_{11}Cl = C_6H_5C_5H_{11} + HCl.$$

[1]) Compt. rend. 1877, B. I. 1392.

Wurde Chlormethyl in ein Gemenge von Benzol und Aluminiumchlorid eingeleitet, so erhielten sie Toluol. In ähnlicher Weise stellten sie Xylol, Mesitylen und höhere methylirte, bis dahin noch unbekannte Kohlenwasserstoffe dar.

Diese verschiedenen, günstigen Resultate, die sich bei den angeführten Reaktionen ergeben hatten, liessen Fridel und Crafts sehr bald einsehen, dass diese Methode der Synthese eine allgemeine sei.

Auch mit sauerstoffhaltigen Chloriden, wie mit Acetylchlorid, Benzoylchlorid etc. stellten sie verschiedene Versuche an und erzielten auch hier die erwarteten Resultate.

Fridel und Crafts [1]) erklären sich die Chloraluminium-Reaktion in der Art, dass sie annehmen, dass in erster Linie das Aluminiumchlorid mit dem Kohlenwasserstoffe eine primäre Verbindung, ein metallorganisches Produkt, liefert; und dass dieses dann erst in zweiter Linie mit dem organischen Chlorid unter Regenerirung von Aluminiumchlorid zu der combinirten Kohlenverbindung zusammentritt.

Folgende Formel dürfte diese Ansicht über den Verlauf der Reaktion veranschaulichen:

$$C_6H_6 + Al_2Cl_6 = C_6H_5Al_2Cl_5 + HCl$$
$$C_6H_5COCl + C_6H_5Al_2Cl_5 = Al_2Cl_6 + C_6H_5COC_6H_5.$$

Wenn auch allgemein die Reaktionen, die mit Hülfe der Aluminiumchlorid-Synthese zur Ausführung kommen, ziemlich glatt nach den angegebenen Gleichungen verlaufen, so gilt dieses Gesetz doch nur für solche Kohlenstoffverbindungen, welche kein allzu hohes Molekulargewicht haben, wie Dr. Elbs [2]) in einer Reihe von interessanten Untersuchungen dargethan hat. Alle dies-

[1]) Comt. rend. 1878, B. I. 884.
[2]) Berl. Ber. 1883a, S. 1274.

bezüglichen Versuche an dieser Stelle anzuführen, würde zu weit führen; ich will mich daher auf die Citirung einiger wesentlicher Thatsachen beschränken.

Als fettes Chlorid diente bei den Versuchen von Elbs Chlorpikrin: damit gab Benzol bei Gegenwart von Chloraluminium eine gute Ausbeute an Triphenylcarbinol und Triphenylmethan.

Wenn bei der Einwirkung von Chlorpikrin auf Benzol, den Kohlenwasserstoff der aromatischen Reihe mit dem niedrigsten Kohlenstoffkern, sehr gut krystallisierende Körper unter gleichzeitiger Bildung von nur geringen Mengen verharzter Produkte erhalten wurden, so gilt dies schon nicht mehr für das Naphtalin, wie der Versuch ergeben hat.

Auch hier wirkt das Chlorpikrin zwar leicht auf das Naphtalin ein, die Reaktion verläuft aber viel langsamer und erfordert verhältnissmässig mehr Aluminiumchlorid und längeres Erwärmen auf dem Wasserbade.

Nach beendigter Reaktion wird der Kolbeninhalt, der während der Dauer der Einwirkung vollends schwarze Farbe angenommen hat, der Destillation mit Wasserdampf unterworfen, um das überschüssige, noch unverändert gebliebene Naphtalin nach Möglichkeit fortzuschaffen.

Die weitere Entfernung der bei der Reaktion gebildeten Nebenprodukte wird am besten in der Weise bewirkt, dass der schwarze Harzkuchen gepulvert und in Chloroform eingetragen wird. Die Lösung wird nun in eine grosse Menge kalten Alkohols einfiltriert; hierbei erhält man einen graugelben Niederschlag und eine braune Lösung, in der neben harzartigen Verbindungen noch Naphtalin nachgewiesen werden kann.

Der Niederschlag ist schwer löslich in Aceton, noch weniger löslich in Äther, absolut unlöslich in Alkohol und Petroläther; leicht löslich ist er dagegen in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Toluol, Nitrobenzol. Löst

man das Pulver in siedendem Aceton auf, so scheidet es sich beim Verdunsten der Lösung in Form eines braungelben krystallinischen Pulvers ab, das bei 278° C. (uncorr.) schmilzt.

Die Analyse dieses Körpers ergab, dass noch ziemlich reines Trinaphtylcarbinol sich gebildet hatte. Wurde letzteres mit Zinkstaub destillirt, so wurde auch hier, wie aus dem Triphenylcarbinol, Triphenylmethan, Trinaphtylmethan erhalten, jedoch nur in geringen Mengen.

Wenn diese Reaktion, wie oben erwähnt, nach der Analyse noch einigermassen eine Ausbeute an Trinaphtylcarbinol ergeben hatte, einen Körper, der schon deshalb eine schwer zu behandelnde Verbindung ist, weil er die für einen Alkohol charakteristischen Eigenschaften nicht mehr besitzt, so lieferten die homologen Kohlenwasserstoffe, Phenanthren und Anthracen bei der Behandlung mit Chlorpikrin und Aluminiumchlorid noch weniger brauchbare Resultate; wir sind also hier wie es scheinen möchte, an einer Grenze angelangt, wo die Fridel-Crafts'sche Synthese sich nicht mehr zur Darstellung von Kohlenstoffverbindungen vorteilhaft erweist.

Hier ist die Einwirkung von Chlorpikrin auf Phenanthren eine bedeutend langsamere: War die Reaktion zu Ende, so wurde auch wiederum in ganz analoger Weise der Kolbeninhalt, eine schwarze, harzartige Masse, zur Beseitigung des unveränderten Chlorpikrins und der Alumiumverbindungen mit Wasserdampf behandelt.

Das ihm noch anhaftende Phenanthren, welches nicht zur Einwirkung gekommen war, wurde durch häufiges und längeres Auskochen mit Alkohol entfernt, der Rückstand in Chloroform aufgenommen und zu dieser Lösung Alkohol gesetzt. Der hierbei erhaltene hellgraue Niederschlag, den man noch einige Male mit Alkohol auswäscht, zeigt im allgemeinen dieselben Löslichkeits-

verhältnisse und auch ähnliche Eigenschaften, wie das Trinaphtylcarbinol. Allein, da der Körper in Folge Mangels an jeder Reaktionsfähigkeit auf keine Weise gereinigt werden kann, so wurde eine Analyse von letzterem nicht ausgeführt.

Und ähnliche Reaktionen erhielt Dr. Elbs auch, als er Chlorpikrin auf Anthracen zur Einwirkung brachte.

Es lag nun immerhin im Bereich der Möglichkeit, leichter zu behandelnde Körper zu erhalten, wenn man nicht von den Kohlenwasserstoffen selbst, sondern von Substitutionsprodukten derselben, z. B. von Phenolen, ausging.

In dem Sinn führte schon Elbs den Versuch zunächst mit Phenol und Chlorpikrin aus und erhielt dabei Aurin.

Demgegenüber war aus Chlorpikrin und β-Naphtol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid ein dem Aurin entsprechendes Naphtolaurin zu erwarten: Die Untersuchung ergab jedoch, dass die Bildung eines solchen Produktes ausgeschlossen ist und dass also auch hier die Grenze für die Fridel-Crafts'sche Reaktion als Darstellungsmethode erreicht ist.

Ähnliche Versuche, wie sie die im Vorstehenden erwähnten Arbeiten von Dr. Elbs enthalten, sind von Poznanski [1]) mit Hülfe der Aluminiumchlorid-Reaktion unter Herrn Professor Graebe im Universitätslaboratorium zu Genf unternommen und im Freiburger Laboratorium unter Leitung des Herrn Professor Claus zu Ende geführt worden.

Als Chlorid wurde in diesem Falle Benzoylchlorid angewendet und dieses kam zunächst auf Anthracen, dann auf Phenanthren und weiter noch auf Fluoren zur Einwirkung.

Die drei verschiedenen Reaktionen aber haben Körper ergeben, die in keiner Weise die charakteristischen Eigenschaften gezeigt haben, welche man ihrer Entstehung und ihrer Zusammensetzung nach von ihnen hätte erwarten müssen.

In Folgendem mögen die Versuche eine kurze Beschreibung finden.

Zunächst liess Poznanski auf ein Gemenge von Benzoylchlorid und Anthracen Aluminiumchlorid einwirken und fand dabei, dass die Reaktion schon in der Kälte vor sich geht.

War die Einwirkung in der Kälte zu Ende, dann erwärmte er noch so lange auf dem Dampfbade, bis die Salzsäureentwicklung vollständig beendet war oder doch nahezu aufgehört hatte. Der Kolbeninhalt, ein schwarzer Kuchen, wurde mit Wasserdampf und Natronlauge behandelt, einmal um die Aluminiumverbindungen in Lösung zu bringen, dann aber auch, um das überschüssige Benzoylchlorid, das nicht zur Einwirkung gekommen war, zu entfernen.

Das noch anhaftende Anthracen wurde dadurch beseitigt, dass ein bis zwei Mal der Rückstand mit

[1]) Karl Poznanski, Inaug. Dissert. Freiburg i. B. 1883.

Alkohol ausgekocht wurde. Löst man nun diesen von Anthracen und Benzoësäure gereinigten Rückstand in heissem Benzol oder Anisol auf, so krystallisiert aus dieser Lösung nach dem Erkalten ein Körper heraus, vorausgesetzt, dass, wie Poznanski in seiner Dissertation erwähnt, unter den günstigsten Bedingungen gearbeitet worden war. Im andern Falle wollte die Verbindung nicht auskrystallisieren, sondern es blieb eine dunkelbraune Masse zurück, nachdem das Benzol verdunstet oder abdestilliert war. Um nun doch aus dieser harzigen Schmiere den in Rede stehenden Körper zu erhalten, musste in der Weise verfahren werden, dass die pechschwarze Masse längere Zeit, einige Tage lang, mit Alkohol am Rückflusskühler ausgezogen wurde: Bei dieser Operation geht der gelbe Körper in den Alkohol hinein, während eine graue, in Alkohol unlösliche Substanz zurückbleibt.

Da die neue Verbindung aus dieser alkoholischen Lösung nicht auskrystallisieren wollte, wurde der Alkohol abdestilliert und der Rückstand mit Benzol aufgenommen, woraus man nun eine krystallinische Abscheidung erhält.

Das Präparat schmilzt zwischen 320—328° C. unter gleichzeitiger Zersetzung; es ist wenig löslich in heisem Alkohol, leicht löslich in heisem Benzol und Anisol.

Wenngleich auch die Analysen dieser Verbindung gut stimmende Zahlen zu der Formel: $C_{14}H_8(COC_6H_5)2$ geliefert haben, so zeigt dieselbe doch in keiner Weise die einem Keton zukommenden Eigenschaften.

Bei der Behandlung mit Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor im zugeschmolzenen Rohre bei einer Temperatur von 150° C. und einer Dauer von sechs Stunden, tritt nach Poznanski absolut keine Umwandlung in den entsprechenden Alkohol, oder in das eventuell auch

zu erwartende Dibenzylanthracen $\begin{matrix} C_6H_5CH_2 \\ C_6H_5CH_2 \end{matrix}\!>\!C_{14}H_8$ ein.

Bei der Destillation mit Zinkstaub wird nur Anthracen erhalten.

Die Reaktion von Fluoren mit Benzoylchlorid wurde in ganz analoger Weise eingeleitet wie beim Anthracen, nur wurden die Gewichtsverhältnisse der zur Einwirkung kommenden Substanzen entsprechend dem Molekulargewicht des Fluorens geändert.

Das gebildete Benzoylfluoren, wie das Product von Poznanski benannt worden ist, kann bedeutend leichter von den vielen, bei der Reaktion entstehenden Schmieren gereinigt werden: Es löst sich nur sehr wenig in kaltem Alkohol, dagegen sehr gut in heissem Alkohol, aus dem es nach dem Erkalten auskrystallisiert. Sein Schmelzpunkt liegt bei 123° C. (uncorr.)

Diese Verbindung wurde ebenfalls der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure unter Zusatz von amorphem Phosphor in eingeschlossenen Röhren bei einer Temperatur von 165° C. unterworfen: Das Produkt dieser Einwirkung war nur Fluoren.

Diese Reaktion liefert einen directen Beweis dafür, dass das bei der Einwirkung von Fluoren auf Benzoylchlorid entstandene Produkt nicht das vorauszusehende Keton sein kann; es hätte sonst die den Ketonen eigentümlichen Eigenschaften zeigen müssen, was jedoch nicht der Fall ist.

Als dritter und letzter Versuch wäre noch die Umsetzung von Phenanthren mit Benzoylchlorid anzuführen. Das Produkt dieser Reaktion ist, nachdem es in ähnlicher Weise, wie in den oben beschriebenen Versuchen, von den nebenher entstehenden Schmieren möglichst befreit ist, ein grauer Körper, der sich beim Erhitzen auf 210° C. schwärzt, ohne vorher zu schmelzen.

Nach den Analysen, die von dieser Substanz ausgeführt wurden, ist anzunehmen, dass sich eine ketonartige Verbindung, ein Monobenzoylphenanthren, gebildet hat: Allein die Versuche, die von Poznanski mit diesem Körper angestellt und von mir, auf Veranlassung des Herrn Professor Claus, wiederholt worden sind, haben sehr deutlich dargethan, dass dieser graue Körper unter keinen Umständen als Keton aufgefasst werden darf; er hätte sonst entschieden bei der Behandlung mit reducierenden Mitteln einen sekundären Alkohol geben müssen. Dies letztere ist jedoch nicht der Fall und es ergibt sich daraus also mit Notwendigkeit, dass die Reaktion nicht in der gehofften Weise, wie es folgende Gleichung:

$$C_{14}H_{10} + C_6H_5CO\,Cl = C_{14}H_9C_6H_5CO + HCl$$

veranschaulichen würde, verlaufen ist.

Darstellung von Monobenzoylphenanthren.

Versuch I.

Diese Verbindung wurde anfänglich genau nach der von Poznanski [1]) angegebenen Methode dargestellt. Zu einem Gemenge von Phenanthren (10 Gr.) und Benzoylchlorid (10 CC.) wurden 5 Gr. Aluminiumchlorid gegeben: Schon bei der Berührung mit Aluminiumchlorid tritt sofort eine Bräunung unter Salzsäureentwicklung ein.

Nachdem nun das Aluminiumchlorid mit der Substanz im Kolben durch Schütteln genügend untereinandergemengt, wird eine lange Röhre zur Abhaltung der Feuchtigkeit aufgesetzt und hierauf in einem Ölbade auf 130° C. erhitzt. Die Temperatur wird dann solange auf 130° C. erhalten, bis die Entwicklung von Salzsäuregas aufgehört hat, oder wenigstens nur noch ganz schwach ist. Ist die Reaktion, die ungefähr drei bis vier Tage dauert, zu Ende, so wird der Kolbeninhalt, eine braune, halbfeste Masse, behufs Reinigung von den gebildeten Nebenprodukten, zuerst mit Wasserdampf ausgekocht.

Das wässerige Filtrat, welches heiss durch das Filter gegossen war, ergab nach dem Erkalten eine beträchtliche Menge von Benzoësäure und es ist dies ein Beweis dafür, dass entweder zuviel Benzoylchlorid zugesetzt war, oder dass dieses letztere während der Dauer des Erwärmens bei der erwähnten Temperatur nicht vollständig zur Einwirkung gekommen war.

---

[1]) Inaug. Dissert. pag. 28.

Nach mehrstündigem Auskochen mit Wasserdampf wurde dann die Substanz mit verdünnter Natronlauge behandelt, um noch die letzen Spuren von Benzoësäure zu entfernen. Nach dieser Reinigung kann die Substanz nur noch von überschüssigem Phenanthren verunreinigt sein und um dieses zu beseitigen, ist es der beste Weg, das Reaktionsprodukt mehrere Male mit Alkohol am Rückflusskühler auszuziehen.

Die in dieser Weise gereingte Substanz wurde nun in Benzol gelöst und aus dieser Lösung durch Zusatz von Alkohol gefällt.

Das Benzoylphenantren fällt in Formeines flockigen Pulvers aus und lässt sich als solches leicht filtrieren. Doch iss dies nur der Fall, wenn die Substanz rein ist; bei Gegenwart von Phenanthren ist der Niederschlag milchig, fein verteilt und lässt sich dann kaum filtrieren.

Der Körper löst sich leicht in siedendem Benzol und Chloroform, unlöslich ist er dagegen in kaltem und heisem Alkohol und in Äther. Bei 210° C. schwärzt er sich, ohne zu schmelzen. Die Ausbeute, die bei den verschiedenen Versuchen erhalten wurde, war immer nur eine geringe. Es wurde daher versucht, ob nicht durch Abänderung der gegebenen Bedingungen bessere Resultate erzielt werden könnten.

Versuch II.

Dieser Versuch wurde nun bei höherer Temperatur (150° C), doch mit gleichen Gewichtsverhältnissen der einzelnen Substanzen ausgeführt. Während sonst nur je 10 Gr. Benzoylchlorid und Phenanthren bei Gegenwart von 5 Gr. Aluminiumchlorid verwendet wurden, nahm ich jetzt die zehnfache Menge jedes einzelnen Körpers zur Darstellung der grauen pulverförmigen Verbindung. Das Gemenge, welches im Kolben vorher durch Schütteln gut untereinander gemischt war, wurde im Ölbade auf

150° C erhitzt und auf dieser Temperatur eine Woche lang gehalten. Hierbei wurde die Beobachtung gemacht, dass das Aufhören der Entwicklung von Salzsäuredämpfen nicht allein die Endreaktion andeutet, sondern als sicheres Kriterium dafür das Aufhören des Aufblähen's des Kolbeninhalts bei jedesmaligem neuen Erhitzen anzusehen ist.

Das Reinigen des Monobenzoylphenanthrens von den bei der Reaktion gebildeten Nebenprodukten geschah genau in derselben Weise, wie es in dem ersten Versuche angegeben ist.

Die Ausbeute war eine weit bessere: Während Poznanski aus je 10 Gr. Phenanthren 3 Gr. erhielt, bekam ich gut das doppelte dieser Ausbeute; 100 Pr. Phenanthren ergaben 60 Gr.

Steigert man die Temperatur über 150° C. hinaus, etwa bis 190—195° C., so beginnt von Neuem das Entweichen von Salzsäuredämpfen. Dieser Umstand nun veranlasste mich, zu untersuchen, ob nicht hierbei eine Veränderung des Monobenzoylphenanthrens stattfindet.

Die Einwirkung von Benzoylchlorid auf Phenanthren bei Gegenwart von Chloraluminium bei höher gesteigerter Temperatur.

Zur Reaktion kamen genau dieselben Gewichtsverhältnisse der einzelnen Substanzen in Anwendung, wie dies in den vorhergehenden Versuchen angedeutet ist. Phenanthren (50 Gr.), Benzoylchlorid (50 CC.) und Aluminiumchlorid (50 Gr.) wurden gut miteinander gemischt und in einem Kolben im Ölbade erhitzt. Zur Abhaltung der Luft und etwaiger Feuchtigkeit wurde

auch hier das Kölbchen noch mit einer langen Röhre versehen.

Anfänglich wurde der Kolbeninhalt bis auf 150° C. erhitzt und so lange auf dieser Temperatur erhalten, bis die Einwirkung zu Ende zu sein schien; alsdann wurde die Temperatur von 150° C. auf 190—195° C. gesteigert und das Erhitzen nun solange fortgesetzt, bis die Salzsäureentwicklung ganz aufgehört hatte. Das Produkt, welches in ganz derselben Weise, wie bei den früheren Versuchen, durch längeres Auskochen mit Wasserdampf, sowie durch häufiges Ausziehen mit Alkohol von den bei der Reaktion gebildeten Nebenprodukten getrennt war, zeigt im allgemeinen dieselben Löslichkeitsverhältnisse und die sonstigen Eigenschaften, wie das Monobenzoylphenanthren. Von letzterem unterscheidet es sich eigentlich nur durch seinen Zersetzungspunkt; während nämlich das Benzoylphenanthren bei 210° C, ohne zu schmelzen, sich zersetzt, liegt der Zersetzungspunkt für den neugebildeten Körper erst bei 270° C. (uncorr.)

Verbrennung.

0,1727 Gr. Substanz im offenen Rohre im Sauerstoffstrome verbrannt, gaben:

0,5921 Gr. CO_2 = 93, 39% C
0,0684 Gr. H_2O = 4, 40% H.

Diese Zahlen führen zu der complicirten Formel $C_{63}H_{38}O$; den dafür berechneten Werten gegenüber stellen sich die gefundenen Zahlen wie folgt:

Berechet für $C_{63}H_{38}O$	Gefunden:
93, 33% C	93, 39% C
4, 69 „ H	4, 40 „ H

Aus diesen Zahlen ist ersichtlich, dass die für Monobenzoylphenanthren angesprochene Verbindung bei

erhöhter Temperatur eine Condensation unter Wasseraustritt erlitten hat, und zwar ist die Bildung des in Rede stehenden Körpers noch in der Art erfolgt, dass drei Moleküle des Monobenzoylphenantrens unter Abgabe von zwei Molekülen Wasser zusammengetreten sind, nach der Gleichung:

$$3\,(C_{21}H_{14}O) - 2\,H_2O = C_{63}H_{38}O.$$

Die neue Verbindung ist demnach als das Phoron des Phenyl-Phenanthryl-Ketons anzusprechen.

Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Monobenzoylphenanthren.

Versuch I.

Phosphorsuperchlorid wirkt auf Monobenzoylphenanthren in der Kälte nicht ein.

Versuch II.

Zu chemisch reiner Substanz wurden äquivalente Mengen Phosphorpentachlorid gesetzt und das gutgemengte Gemisch erhitzt; die Reaktion kam in einem Kölbchen, das zur Abhaltung der Luft und der Wasserdämpfe noch mit einer langen Glasröhre versehen war, zur Ausführung. Bei einer Temperatur von 100° C. verändert sich das Monobenzoylphenathren noch nicht, und auch beim Weitererhitzen bis auf 150° C. verflüssigt sich der Kolbeninhalt nicht, vielmehr scheidet sich das Phosphorpentachlorid nach und nach durch Sublimation aus und setzt sich an den oberen, kalten Wandungen des Kolbens und der Röhre ab.

Es lag somit der Schluss nahe, dass in dieser Weise in offenen Gefässen die Substanz überhaupt nicht chloriert

werden könnte. Um nun doch zum gewünschten Ziele zu gelangen, wurde die Einwirkung beider Agentien auf einander in geschlossenen Röhren im Explosionsofen vorgenommen.

Versuch III.

Zu dem Zwecke wurde ein Molekül Benzoylphenanthren mit einem Molekül Phosphorsuperchlorid (etwas mehr als die Theorie verlangt) in einer Schale durch Reiben gut untereinander gemengt und das Gemisch in zugeschmolzenen Röhren bei einer Temperatur von 150° C. im Explosionsofen erhitzt. Bei den späteren Versuchen unterliess ich das sorgfältige Durcheinandermischen, da unter dem hohen Druck, unter dem die Reaktionen zur Ausführung kamen, die Einwirkung dieselbe ist.

Nach mehrstündigem (5—6 Std.) Erhitzen wurde die Reaktion unterbrochen. Der Inhalt der Röhren ist bei 60° C., wie ich wahrnahm, eine schwarzbraune, ganz dickflüssige Masse, die beim Abkühlen auf gewöhnliche Temperatur zu einem halbfesten, harzartigen Körper erstarrt. Beim Öffnen der Röhren entweicht ein ziemlich starker Strom von Salzsäuregas.

Das Reaktionsprodukt wurde zunächst in Chloroform aufgenommen und zur weiteren Entfernung der Phosphorverbindungen wurde diese Lösung dann bis zur neutralen Reaktion mit Wasser ausgeschüttelt und alsdann mittelst Scheidetrichters die wässerige Lösung von der des Chloroform getrennt.

Da es nun sehr gut möglich war, dass die hierbei erhaltene chlorhaltige Verbindung noch mit unverändertem Benzoylphenanthren verunreinigt sein konnte, wurde das Chloroform abdestilliert, um auf diese Weise aus dem Rückstand das neue Chlorid mit Hülfe eines geeigneten Trennungsmittels rein zu erhalten.

Die mir zu Gebote stehenden Lösungsmittel, die hier zur Anwendung kommen konnten, erwiesen sich jedoch alle als unbrauchbar, denn es zeigte sich, dass das Clorid genau dieselben Lösungseigenschaften hat, wie das Benzoylphenanthren; und es blieb nur noch die eine Hoffnung, mit Hülfe der fractionierten Krystallisation das Chlorid von dem Ausgangsmaterial getrennt zu erhalten.

Das Einwirkungsprodukt wurde daher wiederum mit Chloroform aufgenommen und diese Lösung in Krystallisierschalen sich selbst überlassen; nach mehrtägigem Stehen an der Luft schied sich der Körper nicht in Krystallformen ab. Wurde die Lösung durch Abdampfen eines Teiles des Lösungsmittels konzentriert, so blieb eine braune, halbfeste Masse zurück, aus der eine Trennung nicht zu erzielen war.

Und ebenso resultatlos blieben analoge Trennungs-, resp. Reinigungs-Versuche mit Benzol. Da nun alle diese Versuche, das Chlorid isolirt zu erhalten, ohne Erfolg geblieben waren, musste dasselbe, nachdem es nur noch mehrere Male mittelst Alkohol aus Chloroform- oder Benzollösung gefällt war, zur Analyse gebracht werden.

Auf Zusatz von Alkohol zu seiner Lösung fällt es in Form einer grauen flockigen Masse aus, die sich bei 205° C. zersetzt. Das Chlorid ist leicht löslich in heissem Benzol und Chloroform, spurenweise löslich in Äther nach mehrtägigem Kochen am Rückflusskühler, unlöslich in Alkohol. Dass wirklich Chlor in der Verbindung enthalten ist, wurde durch Glühen des Körpers mit Kalk, durch Lösen des Glührückstandes in reiner Salpetersäure und durch Fällen dieser Lösung mit Silbernitrat bewiesen. Es wurde nämlich hierbei ein Niederschlag von Chlorsilber erhalten.

Analysen.

I. 0,2487 Gr. Substanz gaben 0,0929 Gr. AgCl. entsprechend 0,0229 Gr. Cl.

II. 0,210 Gr. Substanz gaben 0,089 Gr. AgCl., entsprechend 0,0220 Gr. Cl.

III. 0,1235 Gr. Substanz gaben 0,352 CO_2, entsprechend 0,096 Gr. C.; 0,0656 Gr. H_2O, entsprechend 0,00728 Gr. H.

Berechnet für:	Berechnet für:
$C_{21}H_{13}ClO$:	$C_{21}H_{14}Cl_2$:
79, 6% C	75, 00% C
4, 4 „ H	4, 16 „ H
11, 2 „ Cl	20, 83 Cl

Gefunden:
77, 77% C
5, 89 „ H
9, 25 „ Cl und 10, 47% Cl.

Wie die vorstehende Zusammenstellung zeigt, stimmen die bei den Analysen erhaltenen Zahlen nicht im entferntesten auf die Berechnung für ein Dichlorid der Formel:

$$C_{14}H_9CCl_2C_6H_5,$$

wie ein solches à priori als Reactionsprodukt zu erwarten gewesen wäre: Eher könnten noch die Chlorbestimmungen zu der Formel eines einfach gechlorten Produktes: $C_{21}H_{13}ClO$ führen, in welchem ein Wasserstoffatom durch Chlor ersetzt, und noch der ganze Sauerstoffgehalt unverändert enthalten ist.

Zunächst wurden die folgenden Versuche in der Weise abgeändert, dass ich mit wechselnden Mengen von Phosphorsuperchlorid arbeitete: Da jedoch diese Reaktionen ähnliche Resultate, wie der Versuch III., ergeben haben, so dürfte an dieser Stelle wohl eine kurze Anführung derselben genügen.

Versuch IV.

Die Reaktion wurde ganz in dem Sinne des Versuches III. ausgeführt, nur liess ich an Stelle von einem Molekül zwei Moleküle Phosphorchlorid auf ein Molekül Benzoylphenanthren einwirken.

Die Chlorbestimmung des bei dieser Einwirkung erhaltenen Produktes ergab folgendes Resultat:

0,2835 Gr. Substanz lieferten 0,1066 Gr. Ag Cl = 0,0263 Gr. Cl = 9,27% Cl.

Versuch V.

Bei der Einwirkung von drei Molekülen Phosphorsuperclorid auf ein Molekül des Ausgangsmaterials wurden ähnliche Resultate erhalten:

Die Chlorbestimmung des bei dieser Reaction erhaltenen Präparates lieferte folgendes Resultat:

0,1255 Gr. Substanz gaben 0,0667 Gr. Ag Cl = 0,016 Gr. Cl = 12,749% Cl.

Wie aus diesen Untersuchungen ersichtlich, hat die Einwirkung aller dieser verschiedenen Mengenverhältnisse Phosphorpentachlorid keinmal die normale Reaction eines Ketones ergeben, denn diese musste nach der allgemeinen Erfahrung in der Weise verlaufen, dass zunächst das doppelt gebundene Sauerstoffatom durch zwei Chloratome substituirt wird, und dass eventuell in secundärer Reaktion Salzsäureabspaltung eintritt, in Folge deren wohl ein Monochlorid, aber immer nur ein Sauerstoff-freies zu erwarten wäre.

Wenngleich auch die Prozentzahlen der verschiedenen Chloranalysen, da sie um etwa 2—3% differieren, keinen ganz sicheren Aufschluss über den Verlauf der Reaktionen ergeben, so gelangt man doch dazu

durch die Untersuchung der gleichzeitig entstandenen Nebenprodukte.

Diese Untersuchung nämlich ergab eine Flüssigkeit, deren Siedepunkt zwischen 70—75° C. liegt und welche genau die Eigenschaften von Phosphortrichlorid zeigt. Wurde nämlich zu der mit Wasser zersetzten Flüssigkeit Quecksilberchlorid hinzugefügt, so fiel Quecksilberchlorür aus: Es ist dies ein Beweis dafür, dass bei der Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Monobenzoylphenanthren sich nicht Phosphoroxychlorid, sondern dass sich das Trichlorid des Phosphors gebildet hat, und dass demnach die Einwirkung nach folgender Gleichung verlaufen sein muss:

$$C_{21}H_{14}O + PCl_5 = C_{21}H_{13}ClO + PCl_3 + HCl.$$

Dass übrigens unter den geschilderten Umständen die Einwirkung von Phosphorpentachlorid nach der angegebenen Gleichung vor sich gegangen ist, dürfte schliesslich nicht mehr ungewöhnlich erscheinen, wenn man bedenkt, dass das Phosphorpentachlorid bei 150° C. sublimirt und sich dabei in Phosphortrichlorid und Chlor spaltet.

Reduktion des Benzoylphenanthrens.

Da die Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Monobenzoylphenanthren nicht in der erwarteten Weise verlaufen war, so musste es von Interesse erscheinen, zu untersuchen, wie letzteres sich gegen reduzierende Mittel verhalten würde.

Die ersten Versuche wurden in der Weise ausgeführt, dass die reduzierenden Mittel auf nicht gelöstes Benzoylphenanthren zur Einwirkung kamen.

Versuch I.

Zu 4—5 Gr. der in Rede stehenden Verbindung, die in Akohol suspendiert war, wurde Natriumamalgam in ziemlich bedeutendem Überschuss gegeben. Es zeigte sich jedoch, dass selbst nach mehrtägigem, heftigem Schütteln in einem wohlverschlossenen Gefässe keine Veränderung des Ausgangsproduktes eingetreten war. Die Untersuchung bestätigte meine Annahme.

Die alkoholische Lösung wurde von dem ungelöst gebliebenen Körper abfiltriert und mit Äther durchgeschüttelt; letzterer hinterliess jedoch nach dem Abdampfen keinen Rückstand.

Der ungelöst gebliebene Rückstand erwies sich nach Beseitigung der ihm noch anhaftenden Natriumverbindung als unverändertes Benzoylphenanthren.

Versuch II.

Es war nun nicht unmöglich, dass ein stärkeres Reduktionsmittel zum Ziele führen würde. Zu dem Zwecke behandelte ich meine Substanz mit Zinkstaub und Eisessig in der Kälte. Allein die Wasserstoffent-

wicklung bei dieser Temperatur war nur eine sehr schwache, weshalb ich den Kolbeninhalt auf dem Wasserbade erwärmte.

Nach etwa ein- bis zweitägiger Einwirkung wurde die Reaktion unterbrochen. Die Untersuchung ergab, dass auch in diesem Falle eine Hydrisierung der erwähnten Verbindung nicht stattgefunden hatte.

Sodann wurde das Benzoylphenanthren mit Zinnchlorür und Salzsäure in eingeschlossenen Röhren behandelt: Auch der Erfolg dieses Versuches war negativ.

Versuch III.

Aus all diesen Versuchen ergiebt sich, dass eine Einwirkung der oben beschriebenen und in Anwendung gekommenen Reduktionsmitteln auf meine Verbindung in fester Form nicht vor sich gegangen ist. Aus diesem Grunde löste ich nunmehr den Körper in Benzol auf und tröpfelte soviel wässerigen Alkohol hinzu, bis das ausfallende Produkt beim Schütteln eben noch wieder gelöst werden konnte. Diese in einem Kolben enthaltene Lösung wurde über eine Woche lang auf dem Dampfbade am Rückflusskühler mit Natriumamalgam erwärmt.

Schon nach einer eintägigen Einwirkung von Natriumamalgam änderte sich die dunkelbraune Farbe der Benzollösung: Nach längerem Erwärmen nahm letztere immer hellere Farbentöne an unter Begleitung einer bläulichen Fluorescenz und die Flüssigkeit trennte sich in zwei Schichten.

Nach etwa zwölftägiger Einwirkung wurde die Benzolschicht mittelst Scheidetrichters von der alkoholischen Natronlauge getrennt. Die Benzollösung, aus der selbst nach längerem Stehen nichts auskrystallisieren wollte, wurde eingedampft, es restierte dann eine dunkelbraune, syrupartige Masse; letztere wurde nun mit

Chloroform aufgenommen und darin gelöst. Auch aus dieser Lösung setzt sich das Reduktionsprodukt nicht krystallinisch ab, selbst dann nicht, wenn ein beträchtlicher Teil derselben abdestilliert war.

Die weiteren Krystallisationsversuche gab ich nunmehr auf und es erschien mir weit zweckmässiger, mit Hülfe eines geeigneten Füllungsmittels das eventuell noch unverändert gebliebene Benzoylphenanthren von dem neuen Produkt zu trennen. Es bot sich mir nun auch im Wasser ein Trennungsmittel dar, mittelst dessen das Reduktionsprodukt von dem ihm noch anhaftenden Körper abgeschieden werden konnte. Auf Zusatz von viel Wasser zu der Benzollösung scheidet sich dasselbe in Form einer gelben gallertartigen Masse aus. Dieser Prozess wurde einige Male wiederholt und dann wurde noch die neue Verbindung zum Schluss aus einer Lösung in Benzol mit Hülfe von Alkohol in Form eines hellgelben, fast weissen, flockigen Niederschlages ausgefällt. Der so dargestellte Körper ist unlöslich in Alkohol und Äther, leicht löslich dagegen in Benzol und Chloroform: Sein Zersetzungspunkt liegt bei 295° C.

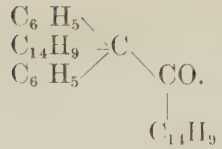
Verbrennung.

0,2040 Gr. Substanz, bei 100° C. getrocknet, gaben 0,6892 Gr. CO_2 und 0,0867 Gr. H_2O.

Diese gefundenen Zahlen stimmen ziemlich gut auf die Formel $C_{42}H_{28}O$.

Gefunden:	Berechnet für $C_{42}H_{24}O$:
C = 92,11 %	C = 91,93 %
H = 4,72 „	H = 4,82 „

Es wäre demnach diese Verbindung ein Pinakolin, und die Constitution desselben entspräche dann folgender Formel:



An dieser Stelle dürfte noch kurz zu erwähnen sein, dass meine Untersuchungen über die Einwirkung von Jodwasserstoffsäure bei Gegenwart von amorphem Phosphor und bei verschiedenen Temperaturen, sowie von Zinkstaub auf Monobenzoylphenanthren nicht genau die Angaben, die Poznanski [1]) hierüber in seiner Dissertation macht, bestätigen. Während letzterer angiebt, bei der Reaktion von Jodwasserstoffsäure Phenanthren erhalten zu haben, konnte ich dasselbe nicht nachweisen.

Einwirkung von Chloressigsäure auf Phenanthren bei Gegenwart von Aluminiumchlorid.

Lässt man auf berechnete Mengen Phenanthren und Chloressigsäure in einer Lösung von Schwefelkohlenstoff in einem Kolben am aufrechtstehenden Kühler Chloraluminium einwirken, so scheint eine Reaktion in der Kälte nicht vor sich zu gehen: Wenigstens ist unter diesen Umständen eine Entwicklung von Salzsäuredämpfen nicht wahrzunehmen. Wird nun der Inhalt des Kolbens ein wenig erwärmt, etwa bis zur Siedetemperatur des Schwefelkohlenstoffs, so tritt Reaktion ein unter gleichzeitiger Abgabe von beträchtlichen Mengen Chlorwasserstoffgas. Das Erwärmen auf diese

[1]) Dissert. Freiburg i. B. 1883, pag. 31.

Temperatur wurde so lange fortgesetzt, bis auf einen weiteren Zusatz von Aluminiumchlorid die Entwicklung von Salzsäure fast oder vollends aufhörte. Zur Reaktion waren auf 10 Gr. Chloressigsäure und die molekulare Menge Phenanthren ungefähr 10 Gr. Aluminiumchlorid verwendet worden. Während der Dauer der Einwirkung nimmt die Lösung im Kolben, die anfänglich gelbe Farbe zeigte, mehr und mehr einen dunkleren Farbenton an.

Nach beendigter Reaktion, die ungefähr drei Tage dauerte, ist der Inhalt dunkelbraun bis schwarz gefärbt. Nach Entfernung des Schwefelkohlenstoffs wurde das Produkt noch der Destillation mit Wasserdampf unterworfen, um soviel wie möglich die freie Salzsäure fortzuschaffen.

Das Destillationsprodukt, ein fester und dunkelbraun gefärbter Kuchen, wurde alsdann mit Natronlauge längere Zeit, etwa 2—3 Stunden lang, gekocht und die heisse Lösung von dem noch ungelöst gebliebenen festen Rückstand durch Filtration getrennt.

Die etwa gebildete Phenanthrylessigsäure, die nach der Fridel-Crafts'schen Methode sich gebildet haben konnte, musste nach dieser Operation nunmehr in dem Filtrat als Natronsalz enthalten sein. Die weitere Untersuchung dieser alkalischen Lösung ergab jedoch, dass die erwartete Phenanthrylessigsäure sich nicht gebildet hatte. Wenn nämlich letztere als Natronsalz vorhanden war, so musste sie auf Zusatz von starken Mineralsäuren ausfallen. Dies war jedoch nicht der Fall und so liefert diese Reaktion eine weitere Bestätigung dafür, dass die Fridel-Crafts'sche Synthese nur innerhalb gewissen Grenzen mit Erfolg angewendet werden kann.

Den erwähnten Rückstand, von dem zunächst grössere Mengen ganz in dem Sinne des obigen Versuches dargestellt wurden, reinigte ich nun von dem ihm noch anhaftenden Phenanthren durch Ausziehen mit

Alkohol. Da das so erhaltene Präparat weder sublimieren, noch aus freier Lösung auskrystallisieren wollte, so musste es in dieser Form zur Analyse verwendet werden.

Im pulverförmigen Zustande besitzt es gelbe Farbe und löst sich in kaltem, leichter noch in heissem Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform; unlöslich dagegen ist es in kaltem wie in heissem Alkohol und Aether. Es schmilzt bei 135° C., ohne sich dabei zu zersetzen.

Verbrennung.

I. 0,400 Gr. Substanz gaben:
93,2% C; 5,7% H.
II. 0,2640 Gr. Substanz gaben:
93,9% C; 6,3% H.

Es führen diese Zahlen zu der Formel eines Methylphenanthren's:

Denn es berechnen sich für $C_{14}H_9CH_3$: Gefunden:

C = 93,7% I. 93,2% C; 5,7% H.
H = 6,2 „ II. 93,9 „ C; 6,3 „ H.

Oxydation.

Um die Constitution dieses Körpers, der nach der Analyse als ein Methylphenanthren, oder ein Polymeres desselben aufgefasst werden muss, aufzuklären, wurde derselbe der Oxydation unterworfen. Da die Oxydationsversuche jedoch zu keinem guten Resultate geführt haben, so werde ich die Versuche hier nur in möglichster Kürze anführen.

Zunächst wandte ich Chromsäure an, und zwar wurde dieselbe in Eisessiglösung zu der im Kolben befindlichen Substanz gegeben und das Gemisch längere Zeit auf dem Dampfbade erwärmt. Da nun nach

mehrtägiger Einwirkung die Chromsäurelösung grüne Färbung nicht annahm, so unterbrach ich den Versuch und die Untersuchung ergab denn auch in der That nur unverändertes Methylphenanthren.

Sodann wurde bei Gegenwart verdünnter Schwefelsäure Kaliumbichromat angewendet; letzteres wirkt weder in der Kälte noch beim Erwärmen ein.

Wurden dagegen die für die Bildung des dem Methylphenanthren entsprechenden Chinones sich berechnenden Mengen Kaliumbichromat und concentrierte Schwefelsäure angewandt, so ging die Oxydation sehr energisch vor sich unter bedeutender Entwicklung von Kohlensäure: Nach kurzer Zeit ist die Einwirkung zu Ende. Die Untersuchung ergab noch etwas unveränderte Substanz, während ein Chinon-artiges Produkt nicht nachgewiesen werden konnte. Auch andere Produkte, wie etwa Phenanthrylcarbonsäure, hatten sich ebenfalls nicht gebildet.

Die Oxydation ist also, wie die Bildung von Kohlensäure auch lehrt, durchaus eine weitgehende gewesen.

Einwirkung von Jodmethyl auf Phenanthren bei Gegenwart von Chloraluminium.

Bei der Einwirkung von Monochloressigsäure auf Phenanthren war mit Hülfe der Fridel-Crafts'schen Methode ein Körper von der Zusammensetzung des Methylphenanthrens erhalten worden; dem gegenüber schien es mir von Interesse, zu untersuchen, in welcher Weise die Einwirkung von Jodmethyl auf Phenanthren verlaufen würde.

Nach den allgemein geltenden Regeln war zu erwarten, dass sich ebenfalls ein Körper von der Formel $C_{14}H_9CH_3$ bilden würde, der in seinen Eigenschaften voraussichtlich mit dem aus Phenanthren und Monochloressigsäure erhaltenen Produkt identisch sein sollte. Allein auch hier sollte die Reaktion ganz abweichend von der Fridel-Crafts'schen Synthese verlaufen. Es wurde nicht die erwartete Verbindung, sondern ein sauerstoffhaltiges Produkt erhalten.

Zur Darstellung dieser Verbindung kam auf 20 Gr. Phenanthren die molekular berechnete Menge Jodmethyl (etwas mehr als die Theorie verlangt) zur Einwirkung. Aluminiumchlorid wurde nach und nach in kleinen Portionen zugesetzt, bis keine merkliche Reaktion mehr erfolgte. Sofort nach Zugabe der ersten Portion von Chloraluminium färbte sich der Kolbeninhalt schwarz, was in erster Linie daher rühren mag, dass die sich bildenden und ohnedies sehr leicht zersetzlichen Jodwasserstoffdämpfe Jod ausscheiden, und letzteres die dunkelbraune Färbung des Kolbeninhalts hervorgerufen hat. Eine weitere Folge davon war, dass die Jodwasserstoffsäure nur in ganz schwachem Strome entwich.

Nach etwa anderthalb- bis zwei-tägigem Erwärmen auf dem Dampfbade ist die Reaktion zu Ende und das Produkt ist dann schwarz gefärbt. Alsdann wurde zur Beseitigung des Schwefelkohlenstoffs destilliert und nach vollständiger Entfernung des Schwefelkohlenstoffs wurde der Destillationsrückstand mit verdünnter Natronlauge behandelt, um die Aluminiumverbindungen in Form von Aluminaten wegzunehmen. Das Reaktionsprodukt wurde dann noch mehrere Male mit Alkohol am Rückflusskühler zur Entfernung des nicht in Reaktion getretenen Phenanthrens ausgezogen.

Die auf diese Weise gereinigte Verbindung bildet im festen Zustande eine dunkelbraune, pechartige Masse; mit Wasserdämpfen behandelt, oder mit Alkohol gekocht, schmilzt sie zu einem dunkelbraunen, dickflüssigen Öle, das beim Erkalten wieder fest wird.

Im pulverförmigen Zustande bildet sie ein dunkelrotes Pulver, das beim Trocknen bei einer Temperatur von 100° C. sich allmählich zersetzt. Wird das Pulver in Chloroform oder Benzol gelöst, so fällt auf Zusatz von Alkohol ein Öl aus, das auf den Boden des Gefässes hinabsinkt.

Verbrennung.

I. 0,2423 Gr. über Schwefelsäure getrocknete Substanz gaben 0,8100 Gr. CO_2 und 0,1213 Gr. H_2O.

II. 0,2845 Gr. Substanz gaben 0,9485 Gr. CO_2 und 0,1445 Gr. H_2O.

Diese Zahlen dürften ungefähr für die Formel $C_{14}H_9COC_{14}H_9$ stimmen.

Gefunden:		Berechnet für
I.	II.	$C_{14}H_9COC_{14}H_9$:
C = 91,16%	C = 90,92%	C = 91,09%
H = 5,53 „	H = 5,64 „	H = 4,71 „

Das Auftreten eines Sauerstoffhaltigen Produktes bei der eben beschriebenen Reaktion kann wohl nur so eine Erklärung finden, dass das Jod in secundärer Einwirkung zunächst eine Jod-haltige Verbindung gebildet hat, die dann bei der späteren Reinigung, beim Kochen mit Natronlauge, ihr Jod gegen Sauerstoff ausgetauscht hat.

Die Resultate der im Vorstehenden beschriebenen Arbeiten sind kurz folgende:

I.

1. Das Monobenzoylphenanthren genannte Produkt, erhalten aus Benzoylchlorid und Phenanthren bei Gegenwart von Chloraluminium, condensiert sich bei höher gesteigerter Temperatur (190—195° C.) unter Austritt von 2 Mol. H_2O aus 3 Mol. der Substanz und bildet so das Phoron des Phenyl-Phenanthryl-Ketons.

2. Phosphorpentachlorird wirkt erst in der Hitze, im zugeschmolzenen Rohr, ein, unter Bildung eines Monochlorids. Das Sauerstoffatom des vermeintlichen Ketons wird nicht angegriffen.

3. Von den gebräuchlichen Reductionsmitteln wirkt nur Natriumamalgam in der Wärme auf in Benzol gelöstes Benzoylphenanthren, unter Bildung eines Pinakolins.

II.

1. Bei der Einwirkung von Monochloressigsäure auf Phenanthren bei Gegenwart von Chloraluminium entsteht nicht wie zu erwarten Phenanthrylessigsäure, sondern ein Methylphenantren.

2. Dies Methylphenanthren wird von Oxydationsmitteln nicht angegriffen, oder, bei sehr stark wirkenden Mitteln, völlig zerstört.

3. Bei der Einwirkung von Jodmethyl auf Phenanthren bei Gegenwart von Chloraluminium entsteht nicht das zuerwartende Methylphenanthren, sondern ein sauerstoffhaltiges Produkt von unbekannter Constitution.

Die im Vorstehenden beschriebenen Untersuchungen sind im chemischen Laboratorium der Universität Freiburg i. B. auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Professor Dr. Ad. Claus ausgeführt worden.

Für die mir dabei stets in freundlichster Weise zu Teil gewordene Unterstützung spreche ich meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Ad. Claus, sowie Herrn Professor Dr. Willgerodt und Privatdocent Dr. Elbs herzlichen Dank aus.

Freiburg i. B., im Juli 1885.

Gust. Neuhoff.